

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-230667

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)11月16日

G 03 G 9/08

7265-2H

審査請求 未請求 発明の数 3 (全10頁)

⑮ 発明の名称 赤外線吸収添加剤含有の現像剤組成物

⑯ 特 願 昭60-75236

⑰ 出 願 昭60(1985)4月9日

優先権主張 ⑱ 1984年4月16日 ⑲ 米国(US) ⑳ 600854

⑲ 発 明 者 アンジェロ ジェイ アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14526 ペンフィールド  
バーベツタ ド ブルーム ドライブ 39⑲ 発 明 者 ロバート ジェイ グ アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14534 ビッツフォード  
ルーバー ド ローズウッド ドライブ 40⑲ 発 明 者 ルイス ヴィ イスガ アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14607 ロチェスター  
ニテイス ブランズウィック ストリート 112⑲ 出 願 人 ゼロックス コーポレ アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14644 ロチェスター  
ーション ゼロックス スクエア (番地なし)

⑲ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外3名

最終頁に続く

## 明 細 書

1. 発明の名称 赤外線吸収添加剤含有の現像剤組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) a) 樹脂粒子、b) シアン、マゼンタ、イエロー、青色、赤色および緑色の色素粒子中から選ばれた色素粒子、並びに、c) バナジルフタロシアニン類、ナフタロシアニン類、及び第四アンモニウム塩から成る群から選ばれた添加剤を包含し、前記第四アンモニウム塩は、過塩素酸 1, 1', 3, 3, 3'-ヘキシルメチル-4, 4', 5, 5'-ジベンゾ-2, 2'-インドトリカルボシアニン、過塩素酸 5, 5'-ジクロロ-11-ジフェニルアミン-3, 3'-ジエチル-10, 12-エチレンチアトリカルボシアニン、過塩素酸 1, 1', 3, 3, 3'-ヘキサメチルインドトリカルボシアニンおよび過塩素酸 3, 3'-ジ(3-アセトキシプロピル)-11-ジフェニルアミン-10, 12-エチレン-5, 6, 5', 6'-ジベン

ゾチアトリカルボシアニンから成る群から選ばれている、赤外線感応性閃光融着性カラートナー組成物。

(2) 前記の添加剤がバナジルフタロシアニンであることを特徴とする前記第(1)項によるトナー組成物。

(3) 前記の添加剤がバナジルフタロシアニンまたはテトラ-第三ブチルバナジルフタロシアニンであることを特徴とする前記第(1)項によるトナー組成物。

(4) 前記のテトラ-第三ブチルナフタロシアニン中には約1個乃至3個の第三ブチル基が含有されていることを特徴とする前記第(3)項によるトナー組成物。

(5) 前記の第四アンモニウム塩が過塩素酸 1, 1', 3, 3, 3'-ヘキシルメチル-4, 4', 5, 5'-ジベンゾ-2, 2'-インドトリカルボシアニンまたは過塩素酸 5, 5'-ジクロロ-11-ジフェニルアミン-3, 3'-ジエチル-10, 12-エチレンチアトリカルボ

シアニンであることを特徴とする前記第(1)項によるトナー組成物。

- (6) 前記の樹脂粒子が、スチレン/メタクリル酸  $n$ -ブチル共重合体、ポリエステル樹脂またはスチレン/ブタジエン共重合体から成っていることを特徴とする前記第(1)項によるトナー組成物。
- (7) 前記の色素粒子が、シアン、マゼンタ、イエローまたはこれらの混合色から選ばれた色であることを特徴とする前記第(1)項によるトナー組成物。
- (8) 前記のシアン色素が銅テトラ-4-(オクタデシルスルホノミド)フタロシアニンであり、前記のマゼンタ色素が2,9-ジメチル置換キナクリドンであり、かつ、前記のイエロー色素が2,5-ジメトキシ-4-スルホンアニライドフェニルアゾ-4-クロロ-2,5-ジメトキシアセトアニライドであることを特徴とする前記第(7)項によるトナー組成物。
- (9) 前記の樹脂粒子が約80乃至90重量%、前

記の色素粒子が約5乃至15重量%および前記の添加剤粒子が約1乃至20重量%含まれていることを特徴とする前記第(1)項によるトナー組成物。

- 00 前記第(1)項のトナー組成物にキャリア粒子が配合されている現像剤組成物。
- 00 前記の樹脂粒子が、スチレン/メタクリル酸  $n$ -ブチル共重合体、ポリエステル樹脂、またはスチレン/ブタジエン共重合体から成ることを特徴とする前記第00項による現像剤組成物。
- 02 前記の色素がシアン、マゼンタ、イエローまたはこれらの混合色であることを特徴とする前記第00項による現像剤組成物。
- 03 前記のシアン色素が銅テトラ-4-(オクタデシルスルホノミド)フタロシアニンであり、前記のマゼンタ色素が2,9-ジメチル置換キナクリドンであり、かつ、前記のイエロー色素が2,5-ジメトキシ-4-スルホンアニライドフェニルアゾ-4-クロロ-2,5-ジメトキシアセトアニライドであることを特徴とする

前記第02項による現像剤組成物。

- 04 前記のキャリア粒子が樹脂質重合体組成物で被覆されているコアから成っていることを特徴とする前記第00項による現像剤組成物。
- 05 前記のコアが銅であり、かつ、前記の被覆材が、フルオロカーボン重合体または、スチレン/メタクリル酸メチル/シラン三元共重合体であることを特徴とする前記第00項による現像剤組成物。
- 06 前記の添加剤がバナジルフタロシアニン、バナジルナフタロシアニンまたはテトラ-第三ブチルバナジルナフタロシアニンであることを特徴とする前記第00項による現像剤組成物。
- 07 感光性像形成部材上に静電潜像を形成した後、この潜像を前記第(1)項によるトナー組成物と接触させ、その後この像を適当な基材上に転写し、赤外線域波長の光を発生する装置によって、この像を上記基材上に永久的に定着する工程を包含することを特徴とする任意色の静電潜像の現像方法。

- 08 前記の定着装置が☐キセノンランプであることを特徴とする前記第07項による像形成方法。
- 09 前記のトナー組成物がスチレン/メタクリル酸  $n$ -ブチル共重合体と、シアン色素、マゼンタ色素、イエロー色素またはこれら各色素の混合物とを含有していることを特徴とする前記第07項による像形成方法。
- 09 前記の添加剤成分がバナジルフタロシアニンまたはテトラ-第三ブチルバナジルナフタロシアニンで☐あることを特徴とする前記第07項による像形成方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は一般的にはトナーおよび現像剤組成物に関し、更に詳細には、赤外線吸収添加剤または着色剤を含有するカラートナー組成物およびカラー現像剤組成物に関する。すなわち、本発明のある実施態様としては、各種のフタロシアニン組成物およびその他の組成物を包含する赤外線吸収用添加剤類を含有する粒子から成る、閃光融着装置用のカラートナー粒子があり、また他の実施態様としては、電荷強化剤としても作用するカラートナー用赤外線吸収性添加剤がある。本発明によるトナーおよび現像剤組成物類は、特に、閃光融着用装置を備えた静電的像形成装置中での現像用に殊に有用である。

当業者間で感光板等と呼ばれている静電写真用材料の表面上に、静電的に像を形成し、現像することはよく知られており、これを行うには、先ずこの光導電性材料を均一に荷電した後、この表面に複写すべき原画の光像を照射する。かくして作られた静電写真用光導電性表面上の潜像を、特に

この目的のために作られたトナー粒子によって現像する。その後、この現像された像を、紙等の最終的像保持材料上に転写した後、この像を定着して、原画の永久的な記録すなわちコピーが得られる。静電トナー粒子を静電的潜像に施す方法には、多くのものが知られており、その例としては、カスケード現像法、磁気ブラシ現像法、パウダークラウド現像法、タッチダウン現像法がある。

この現像された像は、各種の既知の方法によって定着されるが、この方法の例としては、蒸気定着法、熱定着法、圧力定着法および米国特許第3,539,167号に示された、上記諸方法の組合せ等がある。これらの諸定着方法は、或る種の目的には適しているが、静電写真用としては、或る短所を持つているため、特定の目的に使うことが困難または非実用的であることがある。例えば、効率が高く、調節容易で、かつ暖機時間の短い十分に優れた熱融着機を作ることが困難である上に、この熱融着機では支持材料を焼いたり焦がしたりすることがある。同様に圧力融着法では、像の裏移

りや解像性低下の問題がある。なお、上記の2方法では、優れた定着像を定常的に得ることが容易ではない。蒸気定着法は有用ではあるが、その大きな短所は有毒溶剤を使うことであり、これに関連する保健上の危険性から、その商業的利用が好ましくならぬことになる。また、これによる融着装置を、周囲の他の装置から隔離することは、作業を複雑、困難にする上に、高価につくことになる。

最近の多くの静電写真複写装置は非常に高速で複写コピーを作製することができるため、新しい材料や、加工方法の開発を必要としている。これらの装置に対しては、融着用エネルギーが、電磁波の形で直接に得られ、且つ、これを伝える中間的媒体を必要としないと言う点で、放射線閃光融着方式が好まし融着方式の1つである。この閃光融着方式では、エネルギー源とその受容体との間のエネルギー伝達が非常に迅速ではあるが、この方法についての問題点は、比較的短時間の閃光中にエネルギー源から発射される放射線エネルギーの大きな部分を十分かつ効果的に利用することの

できる装置を作ることが困難であることである。この方式におけるトナー像は通常、放射線エネルギーを受けるコピー用紙面全面積中の比較的僅かな部分を占めているに過ぎないため、放射されるエネルギーがこの像に伝えられる時に、このエネルギー中の大部分が浪費されたり、融着面上から反射されてしまうことになる。また、現在使用されているトナー組成物、特にカラートナー組成物の大部分は、赤外線付近のエネルギーを吸収しない色素を含んでいるため、融着を完成するためには、この組成物に大量のエネルギーを供給する必要がある。その上、カラートナー組成物の多くのものは、赤外線帯だけでなく紫外線帯のエネルギーをも吸収しない色素を含んでいるので、現用のキセノンランプ等から発生されるスペクトルエネルギー内の僅か約33%だけが、このトナー組成物中に含まれている着色剤によって吸収されるに過ぎない。

一般に、キセノン閃光ランプその他のエネルギー源から放射される放射線エネルギーは、トナー

組成物中に含まれる色素に吸収された後、非放射的変換過程を経て熱エネルギーに変換されて熱を発生して粒子を融着させる。このように使われるエネルギーはトナー外表面に近接しているある厚さの層中に吸収され、この表面における吸収量が最も大きい。また、このエネルギーは、トナー外表面からの距離が大きくなる程、少なくなって来る。さらに、閃光時間が非常に短く、約1ミリ秒程度であるため、トナーの表面に近い部分は、このトナー全体より、はるかに高い温度に加熱される。

本発明で使用する閃光融着装置の例としては、米国特許第3,529,125号、同第3,903,394号および同第3,474,223号で開示されたものがある。この種の瞬間閃光融着装置には、キセノンランプが備えられており、その放射エネルギーは主として可視光線および近赤外線の波長範囲に在る。この閃光ランプの出力は、コンデンサー、蓄積エネルギーを使って  $\frac{1}{2}CV^2$  の式によって測定し、ジュール(J)の単位で表わす。(式中のCはキャパシタンス、Vは電圧を示す)。この種の閃光瞬間

融着装置が他の融着方法より勝れている点は、前記したように、電磁波の形で伝えられるエネルギーが直接に得られることと、中間の伝達媒体を必要としないこととである。更にまた、この種の閃光融着方式では、長い暖機時間を必要せず、また、伝導性が低かったり、伝導に影響を与えるような熱伝達機構をも必要としない。

しかし、閃光融着装置で使われるカラー現像用組成物の多くのものは、そのトナー融着効率が低く、スペクトル帯中の可視部分と赤外線部分との双方の放射線を吸収することができない。その上、このトナー組成物に加えらる閃光放射線が強いため、トナー中に生じた高温度によって、このトナー自身が分解して、これによって生ずる好ましからぬ揮発性物質が分解したトナー母材中に吸収または包蔵されないような事が起こり、この揮発性分解生成物は、トナーが十分に冷却しない内にトナー層中から吹き出ようになる。本発明によるカラートナーのような熱安定性の高いトナー組成物は、このような問題を効果的に解決する。ま

た本発明のトナー組成物は、赤外線と紫外線域のエネルギーを吸収する色素を含有しているため、商業的に入手されるキセノンランプ等の赤外線放射装置からの放射線をも吸収することができる。さらに、本発明のトナー組成物中で使われている色素の多くのものは、赤外線吸収剤としてと共に、電荷強化剤としても働くことができる。

本発明の一つの目的は、上に述べた諸欠点を補うような着色トナー組成物を提供することにある。

本発明の次の目的は、スペクトルの可視光線域と赤外線域のエネルギーを吸収する添加剤を含む着色トナー組成物類を提供することにある。

本発明のこれに加えた目的は、近赤外線域のエネルギーを吸収するフタロシアニン添加剤類を含有する着色トナー組成物類を提供することにある。

本発明の更に次なる目的は、スペクトルの近赤外線域または紫外線域のエネルギーを吸収するとともに、電荷強化剤として作用する第四アンモニウム塩添加剤類およびアミン類を含有する着色トナー組成物類を提供することにある。

本発明の更に別の目的は、閃光融着用エネルギー源を備えた静電像形成装置中で、高品質の着色像を形成する着色現像剤組成物類を提供することにある。

本発明の上記に加えての目的は、赤外線吸収用添加剤類として、バナジルフタロシアニン類、ある種のナフタロシアニン類、或る種の第四アンモニウム塩類および各種のアミン組成物類を含有する着色現像剤組成物を提供することにある。

本発明の更なる目的は、スペクトルの赤外線域のエネルギーを吸収すると共に、電荷強化剤として作用する第四アンモニウム塩添加剤組成物類およびアミン添加剤組成物類を含有する着色現像剤組成物類を提供することにある。

上記諸目的に更に加えての本発明の目的は、着色剤と電荷強化剤との他、更に近赤外線および/または紫外線吸収材をも含有して、ゼログラフ着色像形成装置で有用に使われるトナー組成物類と現像剤組成物類を提供することにある。

本発明の上記その他の諸目的は、スペクトルの

近赤外線域の光を吸収すると共に、場合によっては、トナー組成物用の着色剤としても作用する添加剤類を含有する着色現像剤組成物を提供することによって達成される。

更に明確に説明すれば、本発明の或る実施態様では、樹脂粒子、色素粒子および赤外線吸収添加剤類から成る着色トナー組成物類が提供されている。また、本発明の別の好ましい実施態様では、樹脂粒子、色素粒子、および、赤外線吸収添加剤成分として、ある種のフクロシアニン組成物類、第四アンモニウム塩類、およびアミン類が以下に述べるように含有されているトナー組成物が開示されている。この第四アンモニウム塩類とアミン添加剤類とは、このトナー組成物用の近赤外線吸収添加剤としてと共に、その電荷強化剤として作用している。更にまた別の好ましい実施態様では、樹脂粒子、シアニン、マゼンタ、イエロー、青色、赤色または緑色の色素粒子、および下記添加剤中の幾つかから成る赤外線感応性のすぐれた着色トナー組成物が開示されている。すなわち、バナジ

ルフタロシアニン類、金属性ナフタロシアニンを包含するナフタロシアニン類、および下記の化合物を包含する第四アンモニウム塩類であり、これには、過塩素酸1, 1', 3, 3, 3', 3-ヘキシルメチル-4, 4', 5, 5'-ジベンゾ-2, 2'-インドトリカルボシアニン、過塩素酸5, 5'-ジクロロ-11-ジフェニルアミン-3, 3'-ジエチル-10, 12-エチレンチアトリカルボシアニン、過塩素酸1, 1', 3, 3, 3', 3'-ヘキサメチルインドトリカルボシアニン、過塩素酸3, 3'-ジ(3-アセトキシプロピル)-11-ジフェニルアミン-10, 12-エチレン-5, 6, 5', 6'-ジベンゾチアトリカルボシアニン、および2-(1-ナフチル)-5-フェニルオキサゾールがある。

本発明のカラートナー組成物類に加えられるフクロシアニン添加剤の例としては、バナジルフタロシアニン類、金属性ナフタロシアニン類、例えばテトラ-第三ブチルバナジルフタロシアニン等、テトラブチル-アルキルバナジルフタロシ

アニン類、特にこのアルキル基が1乃至約6個の炭素原子を含むもの、すなわち、メチル、エチル、プロピル、ブチル、第三ブチル、ヘキシル等の基であるもの、等がある。また、上記の第四アンモニウム塩組成物類の例としては、過塩素酸1, 1', 3, 3, 3', 3-ヘキシルメチル-4, 4', 5, 5'-ジベンゾ-2, 2'-インドトリカルボシアニン、過塩素酸1, 1', 3, 3, 3', 3-ヘキサメチルインドトリカルボシアニン、過塩素酸3, 3'-ジ(3-アセトキシプロピル)-11-ジフェニルアミン-10, 12-エチレン-5, 6, 5', 6'-ジベンゾチアトリカルボシアニン等がある。

本発明のトナー組成物中に加える添加剤類は、適当な各種の量で加えられるが、一般的には、約0.1乃至約20重量%が用いられ、また、特に当該添加剤が電荷強化剤としてや、近赤外線エネルギー吸収剤として作用する場合には、約0.5乃至約5重量%を添加することが好ましい。本発明中で電荷強化剤と称するものは、トナー樹脂粒子に、

正電荷等の特定の電荷を与えたり、これを強化する添加剤を意味している。例えば、本発明の現像剤組成物中に添加された第四アンモニウム塩組成物類はトナー樹脂粒子に正電荷を付与して、負電の有機光受容性組成物が含まれている静電写真式像形成装置中で使えるようになっている。

本発明の近赤外線吸収用添加剤はまた、カラー現像剤組成物中のシアニン色素等の着色剤または色素材料の代りにも使うことができる。この場合には、トナー樹脂粒子の重合に対して、本発明の吸収用添加剤を一般的には約0.1乃至5重量%、好ましくは、約1乃至3重量%使用する。

本発明によるトナー組成物は、熔融混合に続く粉碎またはスプレイ・ドライ等、の各種既知の方法によって作ることができる。すなわち、先ずトナー樹脂粒子、色素粒子および上記の添加剤類を十分な時間をかけて熔融混合して、これら成分の均一な混合物を作った後、この混合物をゴムミル等の適当な装置によって機械的に砕いてから、その粒子を篩い分ける。かくして、粒子径約0.5

乃至50ミクロン、好ましくは約5乃至25ミクロンのトナー粒子が得られる。

この他、樹脂粒子、色素粒子および本発明の添加剤類等の溶媒中分散体を規定条件下で噴霧乾燥して目的物を得る分散縮合法、押出し法等の他の製造方法もある。

本発明のトナー組成物中で有用に使われるトナー樹脂の例としては、ポリエステル類、スチレン/ブタジエン、スチレン/メタクリレート、スチレンおよびアクリレートのポリマー類、ポリアミド類、エポキシ類、ポリウレタン類、ビニル樹脂類、ジカルボン酸とジオールまたはジフェノールとのポリエステル類等の多くの適当した既知の樹脂類がある。適当なビニル樹脂としては、2個以上のビニル単量体のホモポリマーおよびコポリマー類がある。代表的なビニル単量体としては、スチレン、D-クロロスチレン、ビニルナフタレン、塩化ビニル、臭化ビニル、弗化ビニル、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン状不飽和モノオレフィン類；酢酸ビニル、プロ

ピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸クロロエチル、アクリル酸フエニル、 $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等の $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロピルケトン等のビニルケトン類；塩化ビニリデン、塩弗化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン類；N-ビニルインドール、N-ビニルピロリデン等；およびこれらの混合物が有る。

本発明に使うトナー樹脂として好ましい樹脂としては、ポリメタクリル酸スチレン樹脂類、本明細書中に参考としてその全体を引用されている米

国特許第3,655,374号に開示されたものを包含するポリエステル樹脂類、テレフタル酸ジメチル、1,3-ブタンジオールおよびペンタエリスリトールの縮合によって得られるポリエステル樹脂類、およびグッドイヤー(Goodyear)社からS5Aとして商業的に得られるプライオライト(Pliolite)樹脂類がある。プライオライト樹脂類は、スチレンとブタジエンとの共重合体樹脂であり、この内で、スチレンの含有量が約80乃至95重量%、ブタジエンの含有量が約5乃至20重量%であると考えられている。本発明に於いて特に有用であると思われたスチレン、ブタジエン樹脂では、スチレンの含量が約89重量%、ブタジエンの含量が約11重量%であった。

トナー組成物中のトナー樹脂粒子はこの組成物中の全成分の和が100%になるような量が増えられる。すなわち、トナー樹脂は全量の約60乃至90重量%、好ましくは、約75乃至85重量%の割合で含まれている。本発明のある好ましい実施態様によるトナー組成物は、樹脂粒子90重

量%、色素粒子5重量%、および赤外線吸収添加剤5重量%から成っており、別の好ましい態様では、トナー組成物が88重量%の樹脂粒子、10重量%の色素粒子すなわち着色剤、および2重量%の近赤外線吸収剤から成っている。更にまた、本発明の添加剤がトナー組成物中で、電荷強化剤と近赤外線吸収剤との両方の役目を果たすような場合には、このトナー組成物は、約85重量%の樹脂粒子、約5重量%の色素粒子すなわち着色剤、および約10重量%の上記添加剤から構成されている。

本発明の着色トナー組成物中の色素粒子としては、シアン、マゼンタ、イエロー、赤色色素、緑色色素、青色色素およびこれらの混合物等の各種の既知のものが使われる。シアンの代表例としては、銅テトラ-4-(オクタデシルスルホンアミド)フクロシアニン、色素表中でC174160として表示されているX-銅フクロシアニン色素、C1ビグメントブルー15、色素表中でC161890と表示されているアンスラダグンスレンブルー、ス

ベシアルブルー-X-2137等があり、イエロー色素としては、ジアリライドイエロー、3,3-ジクロロベンジデンアセトアニライド、色素表中でC112700と表示されているモノアゾ色素、C1ソルベントイエロー16、色素表中でForcen Yellow SE/GLPと表示されているニトロフェニルアミンスルホンアミド、C1ディスパーズドイエロー33、2,5-ジメトキシ-4-スルフォノアニライドフェニルアゾ-4-クロロ-2,5-ジメトキシアセトアニライド、パーマネントイエローFGL、等がある。また、マゼンタの代表例としては、色素表中で、C160710、C1ディスパーズドレッド15と表示されている2,9-ジメチル置換キナクリドンおよびアンスラキノ色素、同じくC126050と表示されているジアゾ色素C1ソルベントレッド19等がある。

バナジルフタロシアニン等の本発明の幾つかの添加剤はまた、着色剤としても機能するものであり、特にバナジルフタロシアニンは近赤外線吸収

剤として働くと同時に、着色トナー組成物中のシアン色素としても使用される。このような場合、バナジルフタロシアニンは通常、トナー組成物中で約1乃至15重量%、好ましくは約3乃至7重量%の量が使用される。近赤外線吸収剤とシアン色素との両方として作用する本発明の他の添加剤としては、 $\pi$ -金属非置換フタロシアニン、クロロアルミニウムフタロシアニン等がある。

本発明の現像剤組成物中に加えるキャリアー材の代表例としては、ガラス、銅、ニッケル、フェライト鉄、2酸化硅素等の材料で、トナー粒子とは反対極性の電荷を摩擦電氣的に得られる材料があり、これらのキャリアー類は被覆または非被覆の状態に使われる。この被覆材料の例としては、ペンワルト・ケミカル (Pennwalt Chemical) 社から発売される弗化ポリビニリデン等のフルオロポリマー類、およびスチレン、メタクリレートおよびシランの三成分ポリマー類がある。なおまた、米国特許第3,847,604号および同第3,767,598号で開示されたニッケルベリ-キャリアーも使うこ

とができる。このキャリアーはニッケルのこぶ状ビーズから成っていて、その表面に多くの凹所や突起があり、このため表面積が大きくなっていると言う特徴を持っている。被覆キャリアー粒子の大きさは約50乃至1,000ミクロンであるため、現像工程中に静電像に付着しないだけの十分な密度と慣性とを有している。

キャリアー粒子とトナー粒子とは様々な割合で混合するが、最良の結果は、トナー粒子約1乃至5重量部をキャリアー粒子約100乃至200重量部と混合した場合に得られる。

また、キセノン閃光ランプ以外でも、可視光線および赤外線の波長範囲のエネルギーを発生する他の赤外線放射線装置も使うことができる。すなわち、この波長範囲は約750乃至900ナノメートル、好ましくは約800乃至900ナノメートルであって、砒化ガリウムレーザーもこの目的に使うことができる。

上記の第四アンモニウム塩類もまた、電荷強化材としても機能して、トナー樹脂粒子に正電荷を

付与したり、この粒子の持つ正電荷を強化したりする。付与される電荷量は、一般的には1g当り約10乃至50マイクロクーロン、好ましくは約10乃至20マイクロクーロンである。このため、これらのトナー組成物は、負荷電光受容体を包蔵する着色ゼログラフィー像形成装置中で静電潜像を形成するための現像剤組成物中に調合することができる。

本発明のトナー及び現像剤組成物は、本明細書中にその内容が引用されている米国特許第4,312,932号に開示された単路型カラーゼログラフィー装置を包含する各種の静電式像形成装置中で使うことができる。これらの装置中で使われる光導電性材料の例としては、セレンおよびセレン合金類、ハロゲン含有セレン質材およびセレン合金類、および多層感光部材をも包含する各種の有機感光材料がある。上記のセレン合金類には、セレン/砒素合金、セレン/テルル合金、セレン/砒素/テルル合金、セレン/砒素/アンチモン合金および、ハロゲンとしての塩素が約50乃至

500ppm含まれているハロゲン含有合金類がある。多層状感光装置の例としては、本明細書中にその内容が引用されている米国特許第4,265,990号で開示された、基層、電荷発生層、電荷輸送層から成る層状装置がある。電荷発生層材料の例には、三方晶系セレン、金属性フタロシアニン類、非金属性フタロシアニン類およびバナジルフタロシアニンがあり、電荷輸送層材の実例としては樹脂質接合材中に分散した各種のジアミン類がある。本発明の実施に使用することのできるその他の有機光感応性材料としては、ポリビニルカルバゾール、4-ジメチルアルミノベンジリデン、ベンツヒドラジド、2-ベンジリデン-アミノカルバゾール、(2-ニトロベンジリデン)-p-ブプロモアニリン、2,4-ジフェニルキナゾリン、1,2,4-トリアジン、1,5-ジフェニル-3-メチルピラゾリン、2-(4'-ジメチルアミノフェニル)-ベンゾキサゾール、3-アミノカルバゾール、ポリビニルカルバゾール-トリフルオレノン電荷輸送錯体、およびこれら

の混合物類がある。

本発明のトナーおよび現像剤組成物類は、上記の感光部材等の各種の適当な像形成面のカラー像現像用に使われる。すなわち、これらの装置中では、感光表面上に正または負電荷を発生させ、次いでこの表面を像に従って露光して、この上に静電潜像を形成させる。次に、この潜像を本発明の現像剤に接触させた後、この像を適宜な基体上に転写してから、閃光融着によって、この像を永続的に定着する。

本発明の或る実施態様をさらに説明するため下記の諸実施例を記載するが、これらの諸例は単に本発明を説明するためだけのものであり、この発明を限定するものではないことを了承されたい。なお、実施例中の部および百分率は、特に示さない限り重量基準のものである。

#### 実施例1

各製造原料を、120℃に維持したバンベリー混合装置中で熔融混合した後、機械的に摩砕して、スチレン5.8%とメタクリル酸n-ブチル4.2%

とから成るスチレン/n-ブチルメタクリレート共重合体樹脂87.6%、リソールスカーレット色素9.6%、同量のスチレン/n-ブチルメタクリレート共重合体樹脂中に分散したマゼンタ色素、2,9-ジメチル置換キナクリドン0.8%、および赤外線吸収用添加剤、過塩素酸1,1',3,3,3',3'-ヘキサフルオロ-4,4',5,5'-ジベンゾ-2,2'-インドトリカルバセン2%から成る赤色トナー組成物を作った。次に、この組成物を既知の粉砕および篩い分け操作にかけて、径約5乃至15ミクロンのトナー粒子をつくった。

次に、このトナー組成物3部を、弗化ポリマーであるポリ弗化ビニリデンで0.2ミクロン厚さに被覆した銅芯から成るキャリアー100部と混合して現像剤組成物を作った。

この現像剤組成物の混合荷電特性を電荷分光器によって測定して、上記と同成分から成る新しい非荷電トナー組成物が30秒以内で荷電したことが判った。すなわち、この組成物の混合荷電速度

が30秒であることが判った。しかし、上記の過塩素酸添加剤を含まなく、かつ荷電していない同様なトナー組成物を上記の現像剤組成物と混合した時には、電荷分光器で調べて、約1分間、すなわち、過塩素酸添加剤を含むものの場合より可成り長い間、混合荷電は起らなかった。

次に、赤外線吸収性添加剤を含有する上記トナー組成物の融着特性を調べるために、このトナーを一枚の紙上にふり蒔いてこの紙上にトナー粒子帯を作った。次に、1.15ジュール/cm<sup>2</sup>のエネルギーを発生するキセノンランプを内蔵する閃光融着試験機中にこの紙を入れ、その後引出して目視した処、トナー粒子は紙に固着しており、この粒子を指で度々こすっても、紙上から離れず、かつ、すり付けられてもしなかった。これに対して、上記過塩素酸添加剤を含まないことの他は全く同一成分から成るトナー組成物について同様の試験を行った処、このトナーは目視でも紙上に融着しておらず、また指で1回すり付けると、この紙上から完全に剥げ落ちた。



**実施例 2**

実施例 1 の操作に従って、各原料を溶融混合した後、機械的に摩砕して、スチレン/メタクリル酸 *n*-ブチル共重合体樹脂（スチレン 65 重量%、メタクリル酸 *n*-ブチル 35 重量%）90%、バナジルフタロシアン 10% から成る着色トナー組成物を作った。

また、上記のバナジルフタロシアンの代りに銅フタロシアンを使ったこと以外は、上記と同じ操作を繰返して、別のトナー組成物を作った。

この両トナー組成物それぞれを 3 部と、ニッケルベリ-キャリアー 100 部とを混合して 2 種類の現像剤組成物を調製した。

次いで、キセノンランプを備えたゼログラフィ-像形成試験機中にこの両現像剤組成物を、別々に組込んで、2 つの像を形成し、これを現像した後、上記キセノンランプからの波長約 750 乃至 850 ナノメートルのエネルギーによって定着した。

かくして得られた 2 枚の像をテーバ (Taber) 摩

損試験機にかけて、その定着状態を調べた。銅フタロシアンを使った現像剤組成物による像については 2.0 ジュール/cm<sup>2</sup> のエネルギーを要したのに対して、バナジルフタロシアンを使った組成物による像では 1.3 ジュール/cm<sup>2</sup> しか必要としなかった。この融着エネルギーの差によって、バナジルフタロシアンを含んだ現像剤組成物が赤外線吸収するため、定着に要するエネルギーが少なくて済むことが判った。

また、銅フタロシアンを含むトナー組成物では、定着に際して、不快な発散物や臭気が発生したにも拘らず、バナジルフタロシアンによる組成物については、キセノンランプによる定着に当って、殆んど全く、臭気を発生することが無かった。

**実施例 3**

実施例 1 の操作を繰返して、4 種類のイエロー現像剤組成物を作った。更に明確に言うと、赤外線吸収性添加剤（テトラ-第 3 ブチルバナジルフタロシアン）をそれぞれ 0%、0.25%、0.5

% および 1.0% 黄色色素としての 2, 5-ジメトキシ-4-スルホアニライドフェニルアゾ-4-クロロ-2, 5-ジメトキシアセトアニライドを 5%、および、米国特許第 3,590,000 号によるビスフェノール-A、フマル酸および酸化プロピレンの反応生成物から得られたポリエステル樹脂約 95% から成る 4 種類のトナー組成物を作った。これらの 4 種のトナー組成物それぞれ 3 部を、メタクリル酸メチル、スチレンおよびトリエトキシシランの 3 成分ポリマーで被覆した鉄の粉状芯から成るキャリアー粒子 100 部中に混合して、4 種類の現像剤組成物を作った。

750 乃至 850 ナノメートルのエネルギーを発生するキセノンランプを内蔵したゼロックス社 3100 像形成装置を使って、上記の各現像剤組成物による静電潜像の形成、現像を行った。現像後の各実像をキセノンランプによって融着した後、これらの像の定着特性をテーバ (Taber) 摩損試験機で調べた。詳細に説明すると、各定着像をテーバ (Taber) S-36 試験機置カード上に置いて

、マクベス (Macbeth) IR 927 微測光光度計によって、その反射光度を測定した。次いでこの各試料を 505 型アブレーザ・テレダイン・テーバ (Abbraser Tele-dyne Taber) 上に置いて、10 回摩擦した。この摩擦機には、2 箇のテーバ・キャリブレース (Taber Calibrace) 輪 No. CS-10 と 2 箇の 100 g 錘とが備えられていた。各試料の反射光度を測定した後、この値をテーバ (Taber) 試験機上の初めの未摩損光度値に対してプロットし、これから像定着用エネルギーを計算した。

1.2 ジュール/cm<sup>2</sup> の閃光融着エネルギーでは、バナジルフタロシアンを含まないトナー組成物による像は定着されず、例えば、Taber 摩損試験後基体紙上に像は全く残らなかった。これに対して、バナジルフタロシアン赤外線吸収剤を 0.25%、0.5% および 1.0% 含有する現像剤組成物による各像は、例えば、1.2 ジュール/cm<sup>2</sup> の閃光融着エネルギーをかけた場合に、テーバ (Taber) 摩損テスト後でも像が容易に見えて、擦り付きも起らず、優れた定着性を示した。

次に、上記のイエロー色素の代りに、銅テトラ-4-(オクタデシルスルホンイミド)フタロシアニンを使い、テトラ-第3ブチルバナジルフタロシアニンの代りにバナジルフタロシアニンを使って、上記のような操作を繰返して青色現像剤組成物を作った。この組成物による像について上記と同様な操作を行った処、0.9ジュール/cm<sup>2</sup>の閃光融着エネルギーでも適当な定着像が得られ、

1.1ジュール/cm<sup>2</sup>および1.3ジュール/cm<sup>2</sup>の閃光エネルギーによると、優れた定着性が得られ、この組成物がゼログラフィー像形成試験機中のキセノン閃光ランプからのエネルギーを効率よく吸収することが判った。

次いで、上記のバナジルフタロシアニンの代りにテトラ-第3ブチルバナジルフタロシアニンを使ったこと以外は上記と同様な操作を行って、別の青色現像剤組成物を作って、この組成物による像のテーバ(Taber)摩損機使用の閃光融着性を調べた。苛酷なTaber 摩損試験後では、0.9乃至1.3ジュール/cm<sup>2</sup>の閃光融着性エネルギーによって

も、十分な定着は得られなかったが、現像後の像を約5秒間に4回指で擦っても、基体紙上の像は消えなかった。

上記した各例の他にも、本明細書を読んだ当業技術者は、本発明の種々な改造品を作ることができるであろうが、これらの改造品も本発明の範囲内に包含されるものであると見なされる。

#### 第1頁の続き

⑫発明者	コック イー ロー	アメリカ合衆国 ニューヨーク州	14450	フェアポート レッド ポスト クレサント 17
⑬発明者	ロナルド ジェイ コック	アメリカ合衆国 ニューヨーク州	14609	ロチエスター ウイルモント ストリート 71
⑭発明者	ジョン グブリューリン	アメリカ合衆国 ニューヨーク州	14580	ウェブスター キャノン サークル 947
⑮発明者	スチープン ティ ダン	アメリカ合衆国 ニューヨーク州	14580	ウェブスター ブルックショア ドライブ 328